

В полученных спектрах отчетливо видна общая тенденция монотонного увеличения интенсивности линий пиков, кроме максимума при 678 см^{-1} . Эта линия является самой интенсивной и превышает интенсивность практически всех остальных в два и более раз (линия при 184 см^{-1} близка к ней по интенсивности). На 7 день интенсивность основного максимума падает незначительно. На 22 день картина радикально меняется – теперь интенсивность максимума 678 см^{-1} только на пятнадцать процентов превышает интенсивность остальных, а линия 184 см^{-1} становится самой интенсивной. Именно с этого момента можно говорить о существенной деструкции исходного соединения, которая отражается в изменении относительной интенсивности полос внутри спектра. Дальнейшая эволюция спектра приводит к общему увеличению интенсивности всех полос в спектре, а разница в интенсивности внутри спектра становится еще меньше – ранее находившееся ниже по интенсивности правое плечо спектра почти выравнивается с левым, а интенсивность максимумов при 184 и 678 см^{-1} относительно друг друга уже не меняется. Тенденция к общему росту интенсивности объясняется появлением в растворе продуктов распада нанокластера, которые имеют схожий спектральный набор полос, но иное соотношение их интенсивности.

Таким образом, обнаружено, что степень деструкции нанокластеров в растворе достигает высоких значений только при длительном хранении. Используемый метод Рамановской спектроскопии для оценки устойчивости водных растворов Mo_{138} в течение определенного временного интервала, показал свою высокую информативность и чувствительность к изменению структуры нанокластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА С ПАВ В РАСТВОРЕ

Гргежгоржевский К.В., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Полиоксомолибдат Mo_{138} (общая формула $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{110}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(x \sim 250)$), представляет собой нанокластер тороидальной формы, который синтезируется методом самосборки из водного раствора при комнатной температуре. Нанокластер обладает малым размером (внешний диаметр $3,6\text{ нм}$) и хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя

на ионы аммония и полиоксоанион с зарядом (-32). Вследствие небольшого размера, нанокластеры Mo_{138} имеют избыточную поверхностную энергию, которую они стремятся уменьшить, формируя в растворе сферические полые глобулы переменного состава. Однако, для применения данных полиоксомолибдатов в технологиях синтеза новых наноструктурированных материалов с заданными свойствами методом самосборки из раствора, необходимо научиться получать в растворе кластеры в изолированном виде. Данная научная работа посвящена изучению комплексообразования ПАВ с Mo_{138} для дальнейшего определения условий существования изолированных нанокластеров.

Была проведена серия экспериментов по комплексообразованию Mo_{138} с ПАВ-ом тридецилпиридиний хлоридом. Положительный заряд этого катионного ПАВа локализован на азоте в пиридиновом кольце, а в качестве неполярного конца выступает остаток из 13 атомов углерода. Метод спектрофотометрии для водных растворов с разным соотношением компонентов $N_{\text{Mo}_{138}}/N_{\text{ПАВ}}$ ($C_{\text{Mo}_{138}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на MoO_4)) показал осцилляцию коэффициента экстинкции, в результате чего определить постоянный состав комплекса не удалось. Для визуальной качественной оценки процесса комплексообразования были приготовлены более концентрированные растворы со следующими соотношениями $N_{\text{Mo}_{138}}/N_{\text{ПАВ}}$ ($C_{\text{Mo}_{138}}=7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на MoO_4)): 1/1, 1/10, 1/20, 1/30, 1/32, 1/40, 1/50, 1/55, 1/60, 1/62, 1/64, 1/66, 1/70, 1/100, 1/150, 1/200. У данных растворов наблюдалось немонокотное изменение свойств, выражающееся в увеличении или уменьшении степени опалесценции и количества выпавшего осадка. По присутствию этих признаков, наряду с методом динамического светорассеяния (данные для растворов без опалесценции и осадка), судили об образовании комплекса Mo_{138} -ПАВ, который из-за неполярного конца тридецилпиридиния, обращенного наружу, является гидрофобным и склонен к коагуляции и дальнейшей седиментации.

Обнаружено, что соотношения 1/32 и 1/64 являются магическими числами, на которые приходится минимумы осадкообразования. На основе полученных данных была выдвинута гипотеза о характере взаимодействия молекул ПАВ со сферическими глобулами из Mo_{138} . При малых количествах ПАВ глобулы слипаются через обращенные наружу гидрофобные концы, выпадая в осадок по мере укрупнения агрегатов. При соотношении 1/32 возможно предотвращение слипания всех глобул за счет изоляции гидрофобных хвостов ПАВ путем специфической агрегации глобул и перераспределения молекул ПАВ по их поверхности. При дальнейшем росте концентрации ПАВ возможна

перестройка глобул, что приводит к временному предотвращению выпадения осадка при соотношении 1/64. В случае избытка ПАВ, при соотношении 1/100, происходит распад глобул на фрагменты, которые, не теряя связи с ПАВ, формируют обращенные глобулы уже меньшего размера, а оставшиеся молекулы ПАВ продолжают связывать такие глобулы между собой в агрегаты, что и дает опалесценцию в растворе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Зыкова А.В., Русских О.В., Остроушко А.А., Чезганов Д.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Загрязнение атмосферы выхлопными газами и отходами промышленного производства – одна из серьезных экологических проблем нашего времени. Подобное техногенное воздействие человека на природу сказывается не только на общей экологической обстановке, но и здоровье человечества в частности. Перспективным методом борьбы с этим воздействием является каталитическая очистка отходящих газов транспортных средств и промышленных предприятий. Одним из наиболее опасных компонентов являются мелкодисперсные частицы сажи. В настоящее время ведется поиск наиболее эффективных каталитических материалов для их дожигания.

Одним из перспективных материалов является оксид церия (IV). Было показано, что его допирование другими элементами, к примеру Sm, Pr, значительно повышают эффективность данного катализатора[1]. В настоящей работе были рассмотрены оксиды церия (IV) допированные ионами серебра и меди.

Высокодисперсные сложнооксидные образцы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ag}, \text{Cu}$; $x=0 - 0.3$), серебро и оксид меди были синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Для синтеза использовали нитраты соответствующих металлов, в качестве полимерного компонента — поливиниловый спирт. Окончательную термообработку проводили при 650°C в течение 24 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные образцы, как $\text{Ce}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_{2-\delta}$ так и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ не однофазны, содержат серебро или оксид меди в качестве примесной фазы, соответственно.

Методом сканирующей электронной микроскопии (с использованием рабочей станции AURIGA CrossBeam, Carl Zeiss NTS